

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年6月5日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/046072 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00, 15/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12369
- (22) 国際出願日: 2002年11月27日 (27.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大石 治仁 (OISHI, Haruhito); 〒101-0048 東京都千代田区神田司町2丁目17番地 トウセン神田司町ビル6階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-367449 (81) 指定国 (国内): JP, US.
2001年11月30日 (30.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続葉有)

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION AND DAMPING RUBBER VULCANIZATE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、加硫性ゴム組成物および減衰性ゴム加硫物

(57) Abstract: A rubber composition comprising 100 parts by weight of a conjugated diene rubber and 5 to 100 parts by weight of a cyclized conjugated diene polymer having a degree of cyclization of 25 to 90 % and a weight-average molecular weight/number-average molecular weight (Mw/Mn) ratio of 2 or below as determined by gel permeation chromatography in terms of polystyrene; a vulcanizable rubber composition comprising the rubber composition and a vulcanizing agent; and a damping rubber vulcanizate obtained by vulcanizing the vulcanizable rubber composition. The invention provides a damping rubber vulcanizate which has satisfactory rubber strength and exhibits excellent damping properties over a wide temperature range from low temperature to high temperature; and a rubber composition and a vulcanizable rubber composition which are favorably usable in the production of the vulcanizate.

(57) 要約:

本発明は、共役ジエン系ゴム100重量部、及び環化率が25～90%、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2以下の共役ジエン系重合体環化物5～100重量部からなるゴム組成物、このゴム組成物に加硫剤を配合した加硫性ゴム組成物、並びにこの加硫性ゴム組成物を加硫してなる減衰性ゴム加硫物である。本発明によれば、十分なゴム強度を有し、かつ、低温から高温までの広い温度域にわたって減衰性に優れた減衰性ゴム加硫物、該ゴム加硫物の製造に好適なゴム組成物および加硫性ゴム組成物が提供される。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ゴム組成物、加硫性ゴム組成物および減衰性ゴム加硫物

技 術 分 野

本発明は、ゴム組成物、加硫性ゴム組成物および減衰性ゴム加硫物に関し、さらに詳しくは、十分なゴム強度を有し、かつ、低温から高温までの広い温度域にわたって減衰性に優れる減衰性ゴム加硫物、該ゴム加硫物の製造に好適なゴム組成物および加硫性ゴム組成物に関する。

背 景 技 術

従来から、さまざまな減衰性ゴム加硫物が知られている。減衰性ゴム加硫物は震動エネルギーを吸収して、車両、機械、装置類、地面等の震動や騒音を減衰させる性質（以下、このような性質を「減衰性」という。）を有し、防振、除震、免震装置等の震動エネルギーの吸収装置等に使用されている。

共役ジエン系ゴムを基材とした減衰性ゴム加硫物としては、例えば、特開平11-117993号公報に開示された、天然ゴムに水素添加イソブレンゴムおよび熱可塑性樹脂を配合したものが知られている。しかし、このような減衰性ゴム加硫物は、ゴム強度に優れることと幅広い温度領域で減衰性に優れることとの二つの要求を共に十分満足させるものではなく、益々高度化する要求に応えることができなかった。このため、ゴム強度に優れるものの中から、特定温度領域で優れた減衰性を有するものを選択して使用すること、あるいは、目的とする幅広い温度領域においてある程度の減衰性を有するものを選択して使用することが行なわれていた。

一方、特開昭54-63144号公報には、共役ジエン系ゴム100重量部とポリブタジエンの環化物0.1～5重量部とからなるゴム組成物が、また、特開昭55-152733号公報には、共役ジエン系ゴム100重量部に共役ジエン系ゴムの環化物4～40重量部を配合してなるゴム組成物が開示されている。しかしながら、これらの公報に具体的に開示されているゴム加硫物の減衰性は満足

いくものではなかった。

本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、十分なゴム強度を有し、かつ、低温から高温までの広い温度域にわたって減衰性に優れる減衰性ゴム加硫物、該ゴム加硫物の製造に好適なゴム組成物および加硫性ゴム組成物を提供することを課題とする。

発 明 の 開 示

本発明者は、上記課題を解決すべく、共役ジエン系ゴムと共役ジエン系重合体の環化物とからなるゴム組成物に着目して鋭意検討を重ねた結果、その配合割合と共役ジエン系重合体環化物における環化率および分子量分布を特定範囲に制御することにより、十分なゴム強度を有し、かつ、低温から高温までの広い温度域にわたって減衰性に優れるゴム加硫物が得られることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明の第1によれば、共役ジエン系ゴム100重量部、および環化率が25～90%、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2以下の共役ジエン系重合体環化物5～100重量部からなるゴム組成物が提供される。

本発明の第2によれば、前記のゴム組成物に加硫剤を配合してなる加硫性ゴム組成物が提供される。

また、本発明の第3によれば、前記の加硫性ゴム組成物を加硫してなる減衰性ゴム加硫物が提供される。

以下、本発明のゴム組成物、加硫性ゴム組成物および減衰性ゴム加硫物を詳細に説明する。

(ゴム組成物)

本発明のゴム組成物は、共役ジエン系ゴム100重量部、および環化率が25～90%、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)

が2以下の共役ジエン系重合体環化物5～100重量部からなる。

本発明に用いる共役ジエン系ゴムは、共役ジエン単量体を主構成単位として含有するゴム重合体である。共役ジエン系ゴム中の共役ジエン単量体含有量は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。

共役ジエン系ゴムは、天然ゴムであっても、共役ジエン単量体および所望により他の共重合可能な単量体を、乳化重合法、溶液重合法等の公知の重合方法により、(共)重合させて製造したものであってもよい。

共役ジエン単量体は特に制限されず、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等が使用できる。これらの共役ジエン単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましい。

他の共重合可能な単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-プロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物；等が使用できる。これらの単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

共役ジエン系ゴムの好ましい具体例としては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、およびこれら2種以上の組み合わせ等が挙げられる。これ

らの中でも、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴムおよびスチレンーブタジエンゴムが好ましく、天然ゴムが特に好ましい。

本発明に用いる共役ジエン系ゴムの数平均分子量は特に制限されないが、好ましくは10,000~3,000,000、より好ましくは、50,000~2,000,000、特に好ましくは100,000~1,000,000の範囲である。数平均分子量が過度に小さいと液状ゴムとなり、取り扱いが困難になる場合がある。逆に、分子量が過度に大きいと、ゴム組成物の調製時や成形加工時に粘度が高いため、加工性に劣る場合がある。

また、共役ジエン系ゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃) は、通常10~100、好ましくは20~80である。ムーニー粘度は、JIS K 6300に準じて測定することができる。

本発明に用いる共役ジエン系重合体環化物は、環化率が25~90%、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が2以下のものである。

共役ジエン系重合体環化物の環化率は25~90%、好ましくは40~87%、より好ましくは55~85%である。この環化率が低いと本発明のゴム加硫物が減衰性に劣るものとなり、逆に高いと共役ジエン系重合体環化物の製造効率に劣る。

共役ジエン系重合体環化物の環化率 (%) は、環化反応前の共役ジエン系重合体中の共役ジエン単量体単位が有する二重結含量に対する環化反応後に残存する共役ジエン単量体単位が有する二重結含量の割合である。

環化率は、例えば、Manfred Gordonら、Industrial and Engineering Chemistry, 43 (2), 386 (1951)、Yasuyuki Tanakaら、J. Polymer Science: Polymer Chemical Edition, 17, 3027 (1979) に記載された方法により、共役ジエン系重合体の共役ジエン単量体単位の二重結含量と共役ジエン系重合体環化物の共役ジエン単量

体単位の二重結合量をプロトンNMRで測定することで求めることができる。

共役ジエン系重合体環化物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) は2以下、好ましくは1.1～1.8、より好ましくは1.1～1.6、特に好ましくは1.1～1.4である。

この比が大きいと本発明のゴム加硫物が減衰性に劣るものとなる。逆に、この比が小さい共役ジエン系重合体環化物の製造は困難である。

共役ジエン系重合体環化物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは7,000～500,000、より好ましくは20,000～350,000、特に好ましくは35,000～250,000である。重量平均分子量が低いとゴム加硫物の機械的強度が劣る傾向があり、逆に高いとゴム加硫物の減衰性に劣る傾向がある。

共役ジエン系重合体環化物は、共役ジエン系重合体を環化させて得られる。

共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位を主構成単位とする重合体である。共役ジエン系重合体中の共役ジエン単量体単位含有量は、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレン等を用いることができる。これらの中でも、1,3-ブタジエンまたはイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましい。

また、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な他の単量体の共重合体を前記共役ジエン系重合体として使用することもできる。

共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、

4-イソプロピルスチレン、4-フェニルスチレン、4-メトキシスチレン、4-メトキシメチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N-ビニルピロリドン等の芳香族ビニル化合物；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系化合物；塩化ビニル、酢酸ビニル等の芳香族ビニル化合物やオレフィン系化合物以外のビニル化合物；塩化ビニリデン、1, 2-ジクロロエチレン等の不飽和ジハロゲン化合物；などが挙げられる。これらの中でも芳香族ビニル化合物が好ましく、スチレンまたは α -メチルスチレンがより好ましい。

共役ジエン系重合体の好ましい具体例としては、天然ゴム、イソプレン重合体、ブタジエン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、クロロプレン重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、およびこれら2種以上の組み合わせ等が挙げられる。これらの中でも、イソプレン重合体、ブタジエン重合体およびスチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、イソプレン重合体が特に好ましい。

共役ジエン系重合体のGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは10,000～800,000、より好ましくは30,000～500,000、特に好ましくは50,000～350,000である。重量平均分子量が低いとゴム加硫物の機械的強度に劣る場合があり、逆に高いと減衰性に劣る場合がある。

共役ジエン系重合体のGPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.2以下である。この比が大きい共役ジエン系重合体を使用すると、得られる共役ジエン系重合体環化物の M_w/M_n が大きくなる。

M_w/M_n が小さい共役ジエン系重合体としては、共役ジエン単量体および所望によりそれと共重合可能な他の単量体を、アニオンリビング重合して得られるものが好ましく使用できる。

共役ジエン系重合体を環化させるためには、例えば、共役ジエン系重合体の不

活性溶媒溶液に環化触媒を添加して反応すればよい。また、共役ジエン系重合体を得る重合反応の反応液に環化触媒を添加して反応させることにより、共役ジエン系重合体を環化させることもできる。

環化触媒としては、例えば、メタンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸化合物；硫酸が好ましく、なかでも有機スルホン酸化合物がより好ましく、p-トルエンスルホン酸が特に好ましく使用できる。

上記以外の従来公知の環化触媒を使用すると、 M_w/M_n の小さい共役ジエン系重合体を原料にしても、得られる共役ジエン系重合体環化物の M_w/M_n が大きくなる傾向にある。

環化触媒の使用量は、使用する共役ジエン系重合体の構造、使用する環化触媒の種類、目標とする環化率、環化反応条件等により異なるが、共役ジエン系重合体中の共役ジエン単量体単位1モルあたり、通常0.001~10モル%、好ましくは0.01~5モル%である。

不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の飽和炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素系溶媒；等が使用できる。これらの中でも、沸点が70℃以上の炭化水素系溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の沸点が70℃以上の炭化水素系溶剤が好ましい。

環化反応の反応温度、反応時間等は特に制限されず、目的とする環化率によって適宜設定することができる。一般的には、反応温度は20~110℃、好ましくは50~100℃、より好ましくは80~100℃である。また、反応時間は、通常1~20時間、好ましくは2~15時間、より好ましくは3~10時間である。

本発明のゴム組成物は、共役ジエン系ゴム100重量部および共役ジエン系重

合体環化物 5～100重量部、好ましくは5～90重量部、より好ましくは10～50重量部からなる。共役ジエン系重合体環化物の含有量が少ないと、ゴム加硫物が減衰性に劣るものとなり、逆に多いと機械的強度に劣る。

本発明のゴム組成物は、上記の共役ジエン系ゴムおよび共役ジエン系重合体環化物に加えて、補強剤、軟化剤、老化防止剤、ワックス等のゴム用の各種添加剤を配合することができる。

ゴム加硫物の強度を高める点で、補強剤を配合することが好ましい。

補強剤としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、マグネシウムシリケート等が使用できる。これらの中でも、耐久性、強度の観点から、カーボンブラックおよび/またはシリカが好ましく使用できる。

補強剤の配合量は特に限定されないが、共役ジエン系ゴム100重量部に対し、好ましくは5～100重量部、より好ましくは5～90重量部、特に好ましくは10～80部である。

軟化剤はゴム組成物に配合することでその加工操作性を改善するものである。軟化剤としては、例えば、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル等のプロセスオイル；ジオクチルフタレート等の可塑剤；等を用い得る。これらの中でも、プロセスオイルの使用が好ましく、アロマオイルまたはナフテンオイルの使用がより好ましい。

軟化剤の配合量は特に限定されないが、共役ジエン100重量部に対し、通常、100重量部以下、好ましくは2.5～90重量部、より好ましくは5～80重量部である。

老化防止剤としては、例えば、アミン系老化防止剤、トリメチルジヒドロキノリン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤等が使用できる。これらの中でも、耐候性、耐熱性が良好であることから、ポリー(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系老化防止剤；2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系老化防止剤；等の使用が好ましい。

老化防止剤の配合量は特に限定されないが、共役ジエン系ゴム１００重量部に對し、通常、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～７重量部、より好ましくは１～５重量部である。

その他、ワックス類等も、本発明の効果を本質的に阻害するものでなければ特に限定されることなく配合することができる。ワックス類としては、パラフィンワックス、カルナバワックス等が例示される。

ワックス類の配合量は特に限定されないが、共役ジエン系ゴム１００重量部に對し、通常、０．１～１００重量部、より好ましくは１～５０重量部である。

本発明のゴム組成物は、共役ジエン系ゴム、共役ジエン系重合体環化物および所望により各種添加剤を所定割合で混練して製造することができる。

共役ジエン系ゴム、共役ジエン系重合体環化物および所望により前記添加剤を混練する方法は特に限定されず、一般のゴム組成物を製造する場合に用いられる公知の混練方法を採用できる。混練用の装置としては、例えば、開放式ロール機、密閉式混練機等のバッチ式混練機；スクリュウ式混練機（単軸スクリュウ押出機、単軸混練押出機、２軸スクリュウ押出機、２軸混練押出機等）、ローター式混練機（単軸混練機、２軸混練機等）等の連続式混練機；等が用いられる。

また、共役ジエン系ゴムの粘度が高い場合には、粘度を下げて加工を容易にさせる目的で、前記混練の前にロールミルや密閉式混練機等の混練用装置を使用し、必要に応じて素練促進剤を添加して素練を行なうのが好ましい。

（加硫性ゴム組成物）

本発明の加硫性ゴム組成物は、前記のゴム組成物に加硫剤を配合してなる。加硫性ゴム組成物は、加熱により加硫させることができる。

加硫剤は、共役ジエン系ゴムを加硫できるものであれば特に限定されない。

加硫剤としては、例えば、硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄供与性化合物；ジクミルパーオキシサイド等のパーオキシサイド類；等が使用できる。これらの中でも、耐久性に優れる加硫物を与える硫黄供与性化合物の使用が好ましく、硫黄の使用が特に好ましい。硫黄は経済的で工業的に取り扱いが容易である。硫黄としては、例えば、粉末硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄等が挙げら

れる。

加硫剤の配合量は、共役ジエン系ゴム100重量部に対し、通常、0.1～100重量部、好ましくは0.3～50重量部、より好ましくは0.8～30重量部、特に好ましくは1～20重量部である。この配合量が少ないと加硫が不十分となり、減衰性ゴム加硫物の強度が不十分になる場合がある。逆に加硫剤の配合量が多いと、耐久性に劣る場合がある。

前記の加硫性ゴム組成物に、さらに加硫促進剤を配合することが好ましい。加硫促進剤を配合すると、加硫時間を短縮したり、加硫温度を低下させたり、加硫剤の配合量を少なくすることができる。

加硫促進剤としては、共役ジエン系ゴムの加硫を促進し、使用する加硫剤の働きを阻害しないものであれば特に限定されない。加硫促進剤としては、例えば、硫黄加硫の場合、グアニジン系促進剤、チアゾール系促進剤、スルフェンアミド系促進剤、チウラム系促進剤、ジチオ酸塩系促進剤、チオウレア系促進剤等を用い得る。

加硫促進剤の配合量は特に制限されないが、共役ジエン系ゴム100重量部に対し、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

本発明の加硫性ゴム組成物には、加硫助剤を配合してもよい。加硫助剤は、配合することにより加硫剤の働きを促進させるものである。

加硫助剤としては、使用する加硫剤の反応を阻害しないものであれば特に限定されない。加硫助剤としては、例えば、硫黄供与体を加硫剤として使用する場合には、亜鉛華（酸化亜鉛）、リサーチ、鉛丹、消石灰、ステアリン酸、アミン類等を用いることができる。

加硫助剤の配合量は特に制限されないが、共役ジエン系ゴム100重量部に対し、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

加硫性ゴム組成物の調製は、通常、予め調整したゴム組成物に加硫剤並びに所望により加硫促進剤および加硫助剤を添加して、その加硫開始温度より低い温度で混練して行なう。加硫性ゴム組成物を構成する全成分を混合して、その加硫開始温度より低い温度で混練して調整することもできる。

(減衰性ゴム加硫物)

本発明の減衰性ゴム加硫物は、前記の加硫性ゴム組成物を加硫してなる。所望の形状の減衰性ゴム加硫物を得るには、成形と加硫を同時に行なっても、成形後に加硫してもよい。

加硫性ゴム組成物の成形は、例えば、カレンダーロール、ローラーヘッド押出機、押出成形機、トランスファー成形機、真空装置付き成形機、射出成形機等の公知の成形機を使用して行なうことができる。

加硫性ゴム組成物の加硫方法、加硫温度、加硫時間等は加硫物の種類や形状等に合わせて適宜調整する。

加熱の方法としては、プレス加熱法、蒸気加熱法、オープン加熱法、熱風加熱法等のゴムの加硫に用いられる公知の加熱方法を適宜選択することができる。

加硫装置としては、加硫釜、ホットエアー加硫装置、UHF連続加硫装置等の公知の加硫装置を使用することができる。

加硫温度は、通常100～300℃、好ましくは130～250℃、より好ましくは140～220℃である。加硫温度が低すぎると、加硫時間が長時間必要となり生産性が低下したり、加硫物の加硫密度が低くなり所望の物性が得られなくなったりする場合がある。加硫温度が高すぎると、加硫が短時間で進行し、成形不良を起こす場合がある。

加硫時間は、通常、数秒から数十時間であり、加硫物の加硫密度と生産効率の面から、好ましくは30秒から5時間である。

本発明の減衰性ゴム加硫物は、例えば、ビル、住宅等の建築構造物、橋梁等の免震支承体；車両、機械、装置類等の各種震動エネルギーの伝達緩和装置、吸収装置；等に好適に用いることができる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例において、部および%は、特に断わりがない限り重量基準である。

重合体およびゴム加硫物の物性測定は以下に示す方法で行なった。

(1) 重合体の重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n)

重合体の重量平均分子量は、GPC法に従って、標準ポリスチレン換算値として算出した。また、得られたGPCチャートから重合体の分子量分布 (M_w/M_n) の値を求めた。

(2) 環化率

環化率は、下記 (i) および (ii) の文献に記載された方法に準じて、プロトンNMR測定により求めた。

(i) M. a. Golub and J. Heller. Can. J. Chem., 41, 937 (1963)

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci.: Poly. Chem. Ed., 17, 3027 (1979)

(3) 引張り強度 (T_b)、300%引張り応力 (M_{300})、伸び (E_b) およびゴム加硫物の硬度 (HS)

加硫性ゴム組成物を145℃で15分間プレス加硫して、150×150×2 mmのシート状に成形し、ゴム加硫物シートを得た。

得られた加硫シートを3号ダンベル状に打ち抜き、試験片を得、このものを用いて、JIS K 6251に準じて、引張り速度500mm/分で、引張り強度 (T_b)、300%伸張時の引張り応力 (M_{300}) および破断伸び (E_b) を、JIS K 6253に準じて、デュロメーター硬さタイプAを用いて、硬度 (HS) をそれぞれ測定した。

(4) $\tan \delta$ および弾性率 (G') の測定

2mm厚のゴム加硫シートを短冊小片に切り出し、動弾粘率測定装置 (RDA 11: レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製) により、23℃および60℃における $\tan \delta$ 、並びに弾性率 G' の温度可変スペクトルを測定した。

-20℃の G' 値と+60℃の G' 値との比 ($G'(-20)/G'(60)$) で温度依存性の指標とした。この指標が1に近いほど、弾性率の温度依存性が低いことを示し、また、 $\tan \delta$ 値が高いほど減衰性に優れる。

(製造例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソブレン（シスー1，4構造イソブレン単位86%、トランスー1，4構造イソブレン単位12%、3，4構造イソブレン単位2%、重量平均分子量＝320，000、分子量分布＝1.13）100部を10mm角に裁断し、トルエン1570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加温して、攪拌下でポリイソブレンをトルエンに完全に溶解させてトルエン溶液を得た。

次いで、このトルエン溶液にp-トルエンスルホン酸3.9部を投入し、溶液を85℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水400部を投入して反応を停止させた。反応液を30分間静置すると水層と油層とに分離するので、油層を分採した。油層をイオン交換水400部で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離を行って水を除去し、さらに130℃に加熱して水分を乾燥させ粗反応生成物を得た。

得られた粗反応生成物を2，6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液3000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して重合体環化物Aを得た。得られた重合体環化物Aの環化率、重量平均分子量および分子量分布を第1表に示す。

(製造例 2)

ポリイソブレンとして、シスー1，4-構造イソブレン単位73%、トランスー1，4-構造イソブレン単位22%および3，4-構造イソブレン単位5%からなり、重量平均分子量が187，000、分子量分布が1.08であるものを用い、p-トルエンスルホン酸量を3.6部に変える以外は、製造例1と同様に処理して環化反応を行った。次いで、製造例1と同様にこの環化反応液を処理して重合体環化物Bを得た。得られた重合体環化物Bの環化率、重量平均分子量および分子量分布を第1表に示す。

(製造例 3)

ポリイソブレンとして、シスー1，4-構造イソブレン単位28%、トランス

ー1, 4-構造イソブレン単位16%および3, 4-構造イソブレン単位56%からなり、重量平均分子量が252,000、分子量分布が1.11であるものを用い、p-トルエンスルホン酸量を3部とする以外は、製造例1と同様に処理して環化反応を行った。次いで、製造例1と同様にこの環化反応液を処理して重合体環化物Cを得た。得られた重合体環化物Cの環化率、重量平均分子量および分子量分布を第1表に示す。

(製造例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソブレン（シスー1, 4-構造イソブレン単位73%、トランスー1, 4-構造イソブレン単位22%、3, 4-構造イソブレン単位5%、重量平均分子量=187,000、分子量分布=1.08）100部を10mm角に裁断し、トルエン1000部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで100℃に加温して、攪拌下でポリイソブレンをトルエンに完全に溶解させてトルエン溶液を得た。

次いで、このトルエン溶液に三フッ化ホウ素フェノール錯体1部を投入し、溶液を100℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。2時間後、メタノール100部を投入して反応を停止させた。更にイオン交換水400部を投入し、反応液を30分間静置すると水層と油層とに分離するので、油層を分採した。油層をイオン交換水400部で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離を行って水を除去し、さらに130℃に加熱して水分を乾燥させ粗反応生成物を得た。

得られた粗反応生成物を2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液3000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して重合体環化物Dを得た。得られた重合体環化物Dの環化率、重量平均分子量および分子量分布を第1表に示す。

第 1 表

	環化率(%)	重量平均分子量(Mw)	分子量分布(Mw/Mn)
重合体環化物A	73	263, 000	1. 23
重合体環化物B	78	146, 000	1. 19
重合体環化物C	68	214, 000	1. 28
重合体環化物D	74	130, 900	2. 87

(実施例 1)

天然ゴム (ムーニー粘度 (ML_{1+4} , $100^{\circ}C$) = 60) 100重量部に重合体環化物Aを10部、カーボンブラック (シースト3: 東海カーボン社製) 50部、酸化亜鉛 (グレード#1) 3. 5部、ステアリン酸2部、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン1部およびプロセスオイル (フレックスM: 富士興産社製) 10部をバンパリーミキサーで予備混練した。次いで、予備混練物に、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1部、1, 3-ジフェニルグアニジン0. 15部およびイオウ (325メッシュ通過品) 1. 8部を加え、6インチロールを使用して $50^{\circ}C$ にて混練し、加硫性ゴム組成物を得た。

得られた加硫性ゴム組成物を $145^{\circ}C$ で15分間プレスして成形と同時に加硫させて、厚さ2mmのゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第2表に示す。

(実施例 2)

重合体環化物Aの量を10部から20部に変える以外は実施例1と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第2表に示す。

(実施例 3)

重合体環化物Aの代わりに重合体環化物Bを用いる以外は実施例1と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第2表に

示す。

(実施例 4)

重合体環化物 A の代わりに重合体環化物 C を用いる以外は実施例 1 と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第 2 表に示す。

(比較例 1)

重合体環化物 A を加えない以外は実施例 1 と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第 2 表に示す。

(比較例 2)

重合体環化物 A の代わりに重合体環化物 D を用いる以外は実施例 1 と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第 2 表に示す。

(比較例 3)

天然ゴムの量を 100 部から 90 部に変え、水素添加液状イソプレンゴム (UR-290 : クラレ社製) 10 部および石油樹脂 (ネオポリマー S : 日本石油化学社製) 15 部を配合する以外は実施例 1 と同様に行い、ゴム加硫物シートを得た。ゴム加硫物の物性を測定し、その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
配合							
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	90
重合体環化物A	10	20	—	—	—	—	—
重合体環化物B	—	—	10	—	—	—	—
重合体環化物C	—	—	—	10	—	—	—
重合体環化物D	—	—	—	—	—	10	—
UR-290	—	—	—	—	—	—	10
ネオポリマーS	—	—	—	—	—	—	15
ゴム加硫物物性							
Tb(MPa)	25.5	24.6	24.5	24.3	26.1	22.1	21.6
M300(MPa)	15.4	16.2	15.6	15.3	15.4	15	14.5
Eb(%)	480	470	480	490	490	480	510
HS(A)	72	75	73	74	67	68	69
$\tan \delta$ (23°C)	0.16	0.21	0.15	0.18	0.11	0.12	0.13
$\tan \delta$ (60°C)	0.28	0.26	0.24	0.29	0.20	0.23	0.25
$G'(-20)/G'(+60)$	2.3	2.1	2.5	2.1	2.8	2.6	3

重合体環化物を含有しない天然ゴムからなるゴム加硫物（比較例 1）は、減衰性が不十分である。

分子量分布が広い重合体環化物Dを含有するゴム組成物からなるゴム加硫物（比較例 2）は、減衰性が不十分である。

天然ゴムに水素添加液状イソプレンゴムおよび石油樹脂を配合した公知の減衰性ゴム加硫物（比較例 3）は、天然ゴムからなるゴム加硫物（比較例 1）に比べ

、減衰性が改善されるものの、弾性率の温度依存性が大きく、温度変化に対して減衰性が安定しない。

これらの比較例に対し、本発明で規定する重合体環化物を含有するゴム組成物からなるゴム加硫物（実施例 1～4）は、十分なゴム強度を有し、かつ、減衰性に優れ、しかも弾性率の温度依存性が小さく、 -20°C ～ $+60^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で減衰性が安定している。

産業上の利用可能性

本発明によれば、十分なゴム強度を有し、かつ、低温から高温までの広い温度域にわたって減衰性に優れる減衰性ゴム加硫物、該ゴム加硫物の製造に好適なゴム組成物および加硫性ゴム組成物が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 共役ジエン系ゴム100重量部、および環化率が25～90%、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2以下の共役ジエン系重合体環化物5～100重量部とからなるゴム組成物。
2. 共役ジエン系重合体環化物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が7,000～500,000である請求項1に記載のゴム組成物。
3. 共役ジエン系重合体環化物が、イソプレン単位含有量が70重量%以上の共役ジエン系重合体を環化させて得られるものである請求項1に記載のゴム組成物。
4. さらに、補強剤を配合してなる請求項1に記載のゴム組成物。
5. 補強剤の配合量が、共役ジエン系ゴム100重量部に対して5～100重量部である請求項4に記載のゴム組成物。
6. 請求項1に記載のゴム組成物に、加硫剤を配合してなる加硫性ゴム組成物。
7. 加硫剤の配合量が、共役ジエン系ゴム100重量部に対して0.1～100重量部である請求項6に記載の加硫性ゴム組成物。
8. さらに、加硫促進剤を配合してなる請求項6に記載の加硫性ゴム組成物。
9. 加硫促進剤の配合量が、共役ジエン系ゴム100重量部に対して0.01～10重量部である請求項8に記載の加硫性ゴム組成物。
10. 請求項6に記載の加硫性ゴム組成物を加硫してなる減衰性ゴム加硫物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C08L9/00, 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C08L9/00, 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-152733 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 November, 1980 (28.11.80), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 54-63144 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 21 May, 1979 (21.05.79), Claims (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2003 (07.02.03)Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00, 15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00, 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 55-152733 A (住友化学工業株式会社) 1980. 11. 28, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 54-63144 A (日本合成ゴム株式会社) 1979. 05. 21, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 02. 03

国際調査報告の送付日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J 8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455